

REC'D 15 NOV 2000

WIPO

PCT

20.09.00

日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

IP00/6397
10/088425

EKU
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1999年 9月20日

出願番号
Application Number:

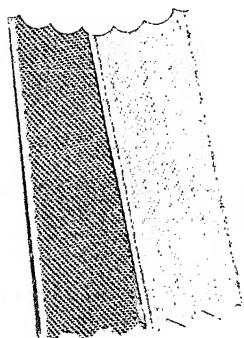
平成11年特許願第264818号

出願人
Applicant(s):

日本曹達株式会社

PRIORITY DOCUMENT

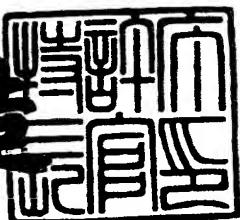
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



2000年10月27日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3087547

【書類名】 特許願
【整理番号】 99YM37
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C07D233/90
【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡中郷村大字藤沢950 日本曹達株式会社
二本木工場生産技術研究所内

【氏名】 高瀬 満
【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡中郷村大字藤沢950 日本曹達株式会社
二本木工場生産技術研究所内

【氏名】 山崎 哲
【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 日本曹達株式会社

【氏名】 長崎 文彦

【特許出願人】

【識別番号】 000004307

【氏名又は名称】 日本曹達株式会社

【代理人】

【識別番号】 100096482

【弁理士】

【氏名又は名称】 東海 裕作

【選任した代理人】

【識別番号】 100113860

【弁理士】

【氏名又は名称】 松橋 泰典

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005256

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9906184

【ブルーフの要否】 要

【書類名】明細書

【発明の名称】 1H-2-置換-4(5)-アミノ-5(4)-カルボキサミド-イミダゾールの製造方法

【特許請求の範囲】

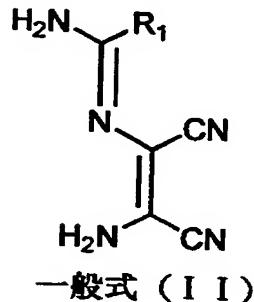
【請求項1】 一般式(I)

【化1】

R_1CN 一般式(I)

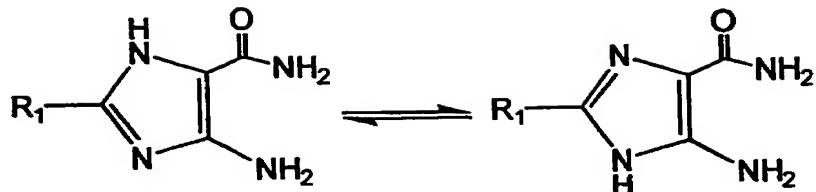
(式中、 R_1 は、置換基を有していてもよいC1～C10のアルキル基、脂環式骨格を有するC3～C14の炭化水素基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルキニル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有していてもよいアリル基、置換基を有していてもよい複素環基、又は置換基を有していてもよい複素環アルキル基を表わす。)で表わされるニトリル誘導体を、酸存在下1, 2-ジアミノマレノニトリルと反応させ、一般式(II)

【化2】



(ここに R_1 は、前記と同じ基を表わす。)で表されるアミジン誘導体及び/又はその塩を合成し、次いで塩基性水溶液中で環化、加水分解を行うことを特徴とする一般式(III)

【化3】



一般式（III）

(式中、R₁は前記と同じ基を表わす。)で表される1H-2-置換-4(5)-アミノ-5(4)-カルボキサミド-イミダゾールの製造方法。

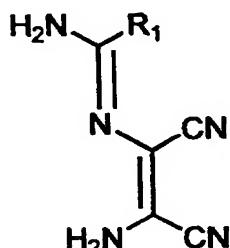
【請求項2】 一般式(I)

【化4】

R₁CN 一般式(I)

(式中、R₁は、前記と同じ基を表わす。)で表わされるニトリル誘導体を、酸存在下1, 2-ジアミノマレノニトリルと反応させ、一般式(I)

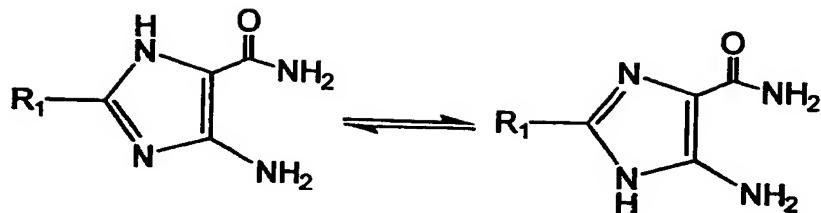
【化5】



一般式(I)

(式中、R₁は、前記と同じ基を表わす。)で表されるアミジン誘導体及び／又はその塩を合成し、次いで塩基性水溶液中で環化、加水分解を行い、更にpHを等電点に調整し結晶を析出させることを特徴とする一般式(III)

【化6】



一般式 (III)

(式中、R₁は、前記と同じ基を表わす。)で表される1H-2-置換-4(5)-アミノ-5(4)-カルボキサミド-イミダゾールの製造方法。

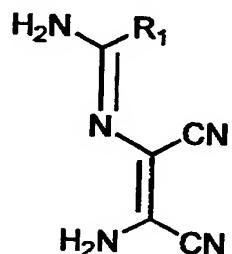
【請求項3】 一般式 (I)

【化7】

R₁CN 一般式 (I)

(式中、R₁は、前記と同じ基を表わす。)で表わされるニトリル誘導体を、酸存在下1, 2-ジアミノマレノニトリルと反応させ、一般式 (II)

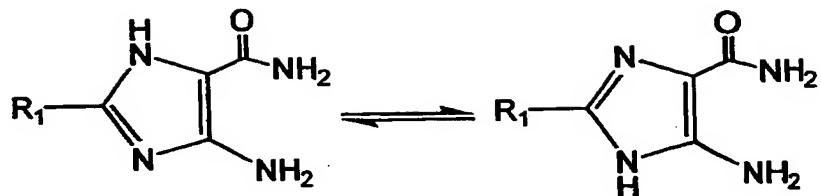
【化8】



一般式 (II)

(式中、R₁は、前記と同じ基を表わす。)で表されるアミジン誘導体及び／又はその塩を合成し、次いで塩基性水溶液中で環化、加水分解を行い、更にpHを9～13に調整し結晶を析出させることを特徴とする一般式 (III)

【化9】



一般式 (III)

(式中、R₁は、前記と同じ基を表わす。)で表される1H-2-置換-4(5)-アミノ-5(4)-カルボキサミド-イミダゾールの製造方法。

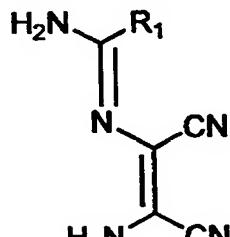
【請求項4】 pHを11～12の範囲に調整することを特徴とする請求項3に記載の1H-2-置換-4(5)-アミノ-5(4)-カルボキサミド-イミダゾールの製造方法。

【請求項5】 酸が、塩化水素ガスであることを特徴とする請求項1～請求項4のいずれかに記載の1H-5(4)-アミノ-4(5)-カルボキサミド-2-置換イミダゾールの製造方法。

【請求項6】 塩基性化合物が、水酸化ナトリウム、又は水酸化カリウムであることを特徴とする請求項1～請求項5のいずれかに記載の1H-2-置換-4(5)-アミノ-5(4)-カルボキサミド-イミダゾールの製造方法。

【請求項7】 一般式 (II)

【化10】



一般式 (II)

(式中、R₁は前記と同じ基を表わす。)で表わされるN-無置換アミジン誘導体及びその塩。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、医薬、農薬の中間体として有用な1H-2-置換-4(5)-アミノ-5(4)-カルボキサミド-イミダゾールの簡便で効率のよい製造方法及びその中間体に関する。

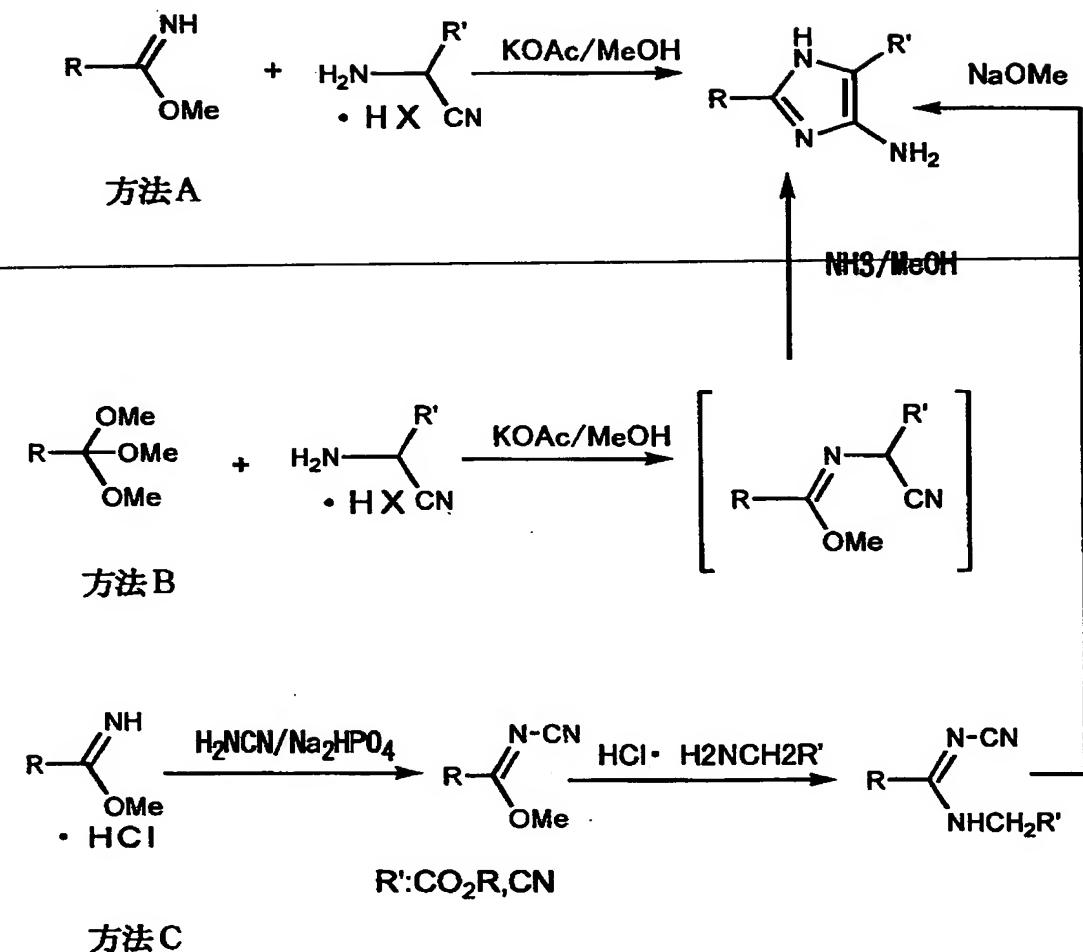
【0002】

【従来の技術】

イミダゾール環を有する一般式(III)で表わされる化合物は農医薬の有用な中間体であり、またイミダゾール環自身にも薬理的効果があるものが知られていることから、効率の良い合成法が求められていた。一般式(III)で表わされる化合物の合成方法としては、今までに幾つか報告されている。例えば、I. S. i c a r等(J. Med. Chem., 1993, 36, 2253)は下式

【0003】

【化11】



【0004】

に示すような本発明の目的物の合成に応用が可能な方法を報告している。方法A又は方法Cにおいては共に収率が30%台と低く、方法Bにおいては、収率が80%と高いもののα-アミノ-α-置換アセトニトリル等別途原料を合成する必要があり、工業的製造方法としては不適である。

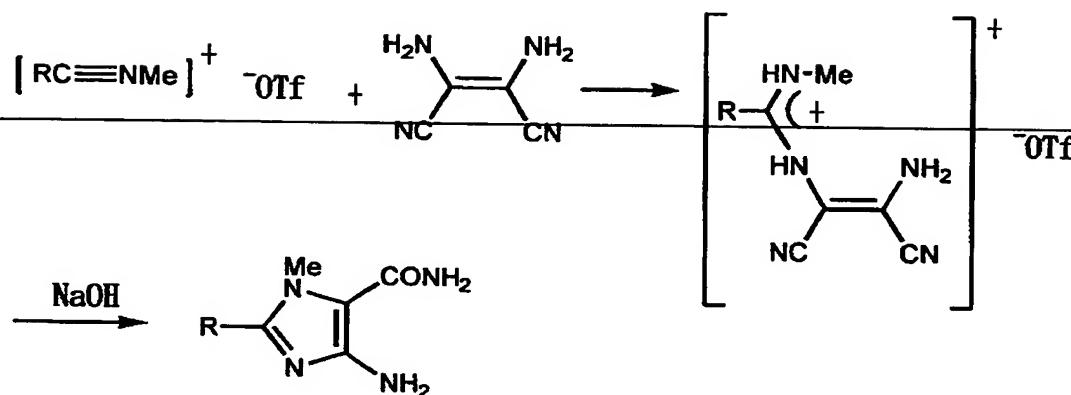
また、特開昭49-134676号公報には、4、5-ジシアノ-2-アルキルイミダゾールを加水分解後、ホフマン転移を用いてカルボキサミド基をアミノ基に変換して合成する方法が記載されている。しかし、イミデートの付加反応やホフマン転移の収率が低くイミダゾール環までの工程数が多く、目的物の収率が低い問題がある。

また、B. L. Booth等 (J. Chem. Soc. Perkin Trans.

n.s. I, 1987, 1521) は、下式

【0005】

【化12】



【0006】

に示すようなN-置換イミダゾール体の合成方法を報告している。しかし、特殊なニトリリウム塩を用いているためN無置換体の合成には不向きであり、しかも環化の収率は低く、満足の行く収率で目的物を得ることはできない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

以上述べたように、従来の技術において一般式(I)で表わされるN無置換のイミダゾール体を効率よく合成した例は報告されていない。

本発明は一般式(I)に示すアミノイミダゾール化合物を効率よく製造する新規な製造方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記課題を解決するため銳意検討した結果、アルキルニトリル等を酸の存在下ジアミノマレオニトリルを作用させることで、アミジン類又はその塩を効率よく製造し、次いで塩基性水溶液中で加熱することで目的とするアミノイミダゾール化合物を製造する方法を見出し、本発明を完成した。

【0009】

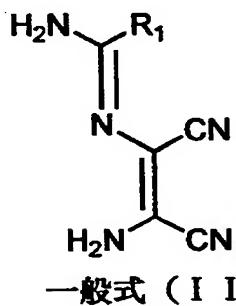
即ち、本発明は、一般式(I)

【化13】

R_1CN 一般式 (I)

(式中、 R_1 は、置換基を有していてもよいC1～C10のアルキル基、脂環式骨格を有するC3～C14の炭化水素基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルキニル基、置換基を有していてもよいアリル基、置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有していてもよいアリル基、置換基を有していてもよい複素環基、又は置換基を有していてもよい複素環アルキル基を表わす。) で表わされるニトリル誘導体を、酸存在下1, 2-ジアミノマレノニトリルと反応させ、一般式 (II)

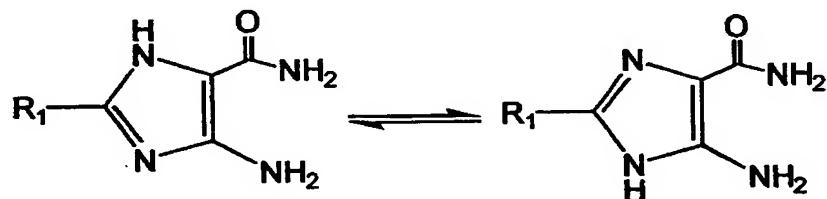
【化14】



一般式 (II)

(ここに R_1 は、前記と同じ基を表わす。) で表されるアミジン誘導体及び／又はその塩を合成し、次いで塩基性水溶液中で環化、加水分解を行うことを特徴とする一般式 (III)

【化15】



一般式 (III)

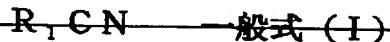
(式中 R_1 は、前記と同じ基を表わす。) で表される1H-2-置換-4(5)

－アミノ－5（4）－カルボキサミド－イミダゾールの製造方法（請求項1）に関する。

【0010】

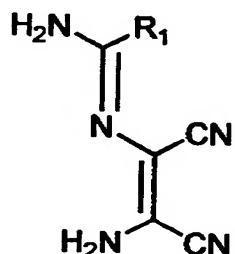
また、一般式（I）

【化16】



（式中、 R_1 は、前記と同じ基を表わす。）で表わされるニトリル誘導体を、酸存在下1，2-ジアミノマレノニトリルと反応させ、一般式（II）

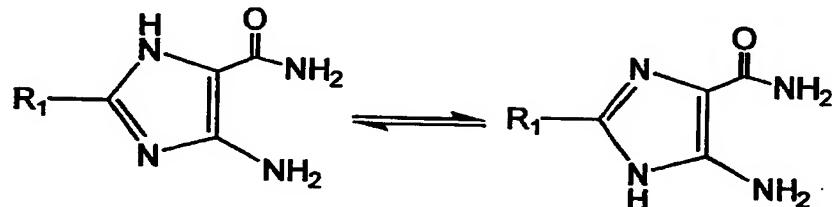
【化17】



一般式（II）

（式中、 R_1 は、前記と同じ基を表わす。）で表されるアミジン誘導体及び／又はその塩を合成し、次いで塩基性水溶液中で環化、加水分解を行い、更にpHを等電点、又はpH9～13、好ましくはpH11～12に調整し結晶を析出させることを特徴とする一般式（III）

【化18】



一般式（III）

（式中、 R_1 は、前記と同じ基を表わす。）で表される1H-2-置換-4（5

) -アミノ-5(4)-カルボキサミド-イミダゾールの製造方法(請求項2、
請求項3、請求項4)に関する。

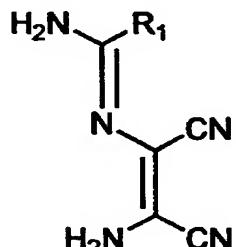
【0011】

また、酸が、塩化水素ガスであることを特徴とする請求項1～請求項4のいずれかに記載の1H-5(4)-アミノ-4(5)-カルボキサミド-2-置換イミダゾールの製造方法(請求項5)に関し、塩基性水溶液が、水酸化ナトリウム、又は水酸化カリウムの水溶液であることを特徴とする請求項1～請求項3のいずれかに記載の1H-2-置換-4(5)-アミノ-5(4)-カルボキサミド-イミダゾールの製造方法(請求項6)に関する。

【0012】

更に、一般式(II)

【化19】



(式中、R₁は前記と同じ基を表わす。)で表わされるN-無置換アミジン誘導体及びその塩(請求項7)に関する。

【0013】

【発明の実施の形態】

本発明に用いられる一般式(I)で表わされるニトリル化合物中、R₁は、置換基を有していてもよいC1～C10のアルキル基、脂環式骨格を有するC3～C14の炭化水素基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルキニル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有していてもよいアリル基、置換基を有していてもよい複素環基、又は置換基を有していてもよいアルキル複素環基を表わす。置換基を有していてもよいC1～C10のアルキル基の具体例としては、メ

チル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、n-デシル基、メトキシメチル基、等を例示することができ、脂環式骨格を有するC3～C14の炭化水素基の具体的な例としては、シクロプロピル基、シクロプロピルメチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、1-アダマンチル基、1-アダマンチルメチル基、ビシクロ[2,2,1]ヘプター-2,3-エポキシ-5-イル基等を例示することができる。置換基を有していてもよいアルケニル基の具体例としては、ビニル基、2-メチルビニル基、1,2ジクロロビニル基、シンナモイル基、3'、4'ジメトキシシンナモイル基等を例示することができ、置換基を有していてもよいアルキニル基の具体的な例としてはエチニル基、2-プロピニル基、2-クロロエチニル基等を例示することができる。

【0014】

置換基を有していてもよいアリール基の具体的な例としては、フェニル基、4-メチルフェニル基、4-クロロフェニル基、2,3-ジメチルフェニル基、3,5-ジメチルフェニル基、2,6-ジメチルフェニル基等を例示することができ、置換基を有していてもよいアラルキル基の具体的な例として、ベンジル基、4-メチルフェニルメチル基、4-クロロフェニルメチル基等を例示することができ、置換基を有していてもよいアリル基の具体例として、アリル基、3-メチルアリル基、1-メチルアリル基等を例示することができ、置換基を有していてもよい複素環基の具体例として、2-ピリジル基、6-メチル-2-ピリジル基、4-テトラヒドロピラニル基、3-イソオキサゾリル基等を例示することができ、更に置換基を有していてもよい複素環アルキル基の具体例として、2-ピリジルメチル基、3-ピリジルメチル基等を例示することができる。

【0015】

本発明使用される酸は、酸性を呈する化合物であれば特に限定されないが、具体的には、硫酸、臭化水素酸、沃化水素酸、硝酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸等を例示することができる。特に、反応操作上、又経済上、塩酸が好ましく、更に塩化水素ガスが特に好ましい。

【0016】

本発明に使用される、塩基性水溶液は、塩基性を呈する化合物の水溶液であれば特に制限されず、具体的には水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化アルミニウム等のアルカリ金属、又はアルカリ土類金属水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩等の水溶液を例示することがで
きるが、特に水酸化ナトリウム、水酸化カリウムの水溶液が好ましい。

【0017】

本発明は、一般式(I)で表わされるニトリル化合物を、酸存在下1, 2-ジアミノマレオニトリル(本文中以下DAMNと略す)と反応させ、一般式(II)で表わされるN-無置換アミジン誘導体を合成し、次いで塩基性水溶液中で環化、加水分解を行うことを特徴とする一般式(III)で表わされるイミダゾール化合物の合成方法である。

【0018】

一般式(II)で表されるN-無置換アミジン誘導体の合成に用いる溶媒は、アルコール、ケトン類を除く工業的に使用できる一般的な物を用いることができる。具体的には、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン等の炭化水素系溶媒、クロロホルム、塩化メチレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等のハロゲン系溶媒、ジエチルエーテル、ジメトキシベンゼン、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル系溶媒等を例示することができ、これらは単独で又は2種以上を混合して合成することができる。好ましくは反応に使用する一般式(I)で表わされるニトリル類が反応温度で液体の場合大過剰に用いてそのまま溶媒として用いることが好ましい。

【0019】

一般式(I)で表わされるニトリル化合物の量は用いられるDAMNの量に対して当量以上であれば特に制限されないが、溶媒として用いる場合は大過剰用いる。ニトリル化合物とDAMNとの反応は通常-80℃~40℃の範囲で行われ、特に-20℃~30℃の範囲で行うのが好ましい。用いられる酸の量は、通常用いられるDAMNの1当量以上を必要とし好ましくは2.0当量以上、更に好ま

しくは2～5当量の範囲が適當である。ニトリル化合物中に酸を加え、その後DAMNを加える方法、ニトリル化合物とDAMNの混合物中に酸を加える方法、DAMNと酸の混合物中にニトリルを加える方法いずれも採用することができる。

【0020】

例えば、酸として塩酸ガスを用いる場合、ニトリル化合物を溶媒として用い、0℃以下で塩酸ガスを吹き込み、更に同温度でDAMNを添加する方法を例示することができる。この場合、ニトリル化合物とDAMNの混合物中に0℃以下で塩酸ガスを吹き込むことで反応させることができる。

【0021】

多くの場合、反応生成物は用いた酸との塩として系内より析出し、濾過するだけで次の反応に供試できる純度を有した化合物を得ることができる。析出しない場合、溶媒を濃縮後、ヘキサン等の非極性溶媒中に投入するか、非極性溶媒を加えることにより結晶化することができる。

又、反応後、水を加え、水層中に塩を移動させ溶媒より分離した水溶液として次の反応に供試することもできるし、用いた酸と当量以上の塩基性化合物を加え中和後、溶媒で抽出することで酸フリーの状態のアミジン化合物として次の反応に供試することもできる。酸フリーの状態のアミジン化合物は、結晶として得られた塩を中和することによっても得ることができる。

一般式（II）で表わされるアミジン化合物及びその塩は新規化合物であり、一般式（III）で表わされるイミダゾール化合物等の合成の中間体として有用な化合物である。生成するアミジンの塩は、反応に用いる酸で一義的に決まるが、塩を中和後、別の酸を加えることで、また直接塩交換を行うことで様々な塩を合成することができる。

【0022】

一般式（II）で表わされるアミジン化合物又はその塩の環化反応及び加水分解反応は、一般式（II）で表されるアミジン化合物及び／又はその塩1モルあたり、0.5～101の水を加え、用いたDAMNの量に対して2～10当量、好ましくは2～8当量の塩基性化合物を用いて、12～48時間反応行う。反応

温度は、反応時間とも関係するが、60℃～110℃の範囲で行われる。この場合、用いる塩基の強さ、塩基の濃度、反応温度、または反応時間を適当に調節することにより、5(4)位カルボキサミドの前駆体であるニトリル体を高収率で得ることができる。反応完了後、水溶液を室温まで冷却し、pHを等電点に調整し生成した結晶を濾別することで目的とする一般式(I II)で表わされるイミダゾール化合物を充分な純度で得ることができる。等電点は化合物によって異なるが、pHを9～13の範囲、好ましくは11～12の範囲に調製した場合によい結果を与える。反応完結後、室温まで冷却し pH調整を行う前、活性炭等を用いて後処理する工程を設けると、得られる結晶の純度を向上させ、又は着色の問題を解決することができる。

【0023】

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明の範囲は実施例に限定されるものではない。

【0024】

【実施例】

実施例1

イソブチロニトリル75mlを0℃まで冷却後、0℃～5℃の範囲で塩酸ガスを9.3g吹き込んだ後、DAMN 11.0gを添加した。その溶液を20～25℃で20時間反応させ、反応液を5℃以下に冷却後、得られた結晶を濾別した。その結晶をイソブチロニトリル15mlで2回洗浄後、乾燥しN-(2-アミノ-1,2-ジシアノビニル)イソブチルアミジン塩酸塩を21.4g得た。

¹H NMR (CDCl₃、TMS基準) δ 1.24(d, 6H, CH₃), 2.91(m, 1H, CH), 8.29(s, 2H, NH₂), 9.25, 9.86, 10.95(3H, アミジン・HCl)

分解点：137～139℃

【0025】

ここで得られたN-(2-アミノ-1,2-ジシアノビニル)イソブチルアミジン塩酸塩4.3gに水20mlと25%NaOH水溶液13.2gを加え、12時間還流下反応した。この水溶液を室温下まで冷却し pHを11～12の範囲に調製する。反応液を5℃以下まで冷却し、ここで生成した結晶を濾別した。こ

の結晶を乾燥し 2.4 g の 1H-5(4)-アミノ-4(5)-カルボキサミド-2-イソプロピルイミダゾールを得た。(收率 70%)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃、TMS 基準) δ 1.19(d, 6H, CH₃), 2.80(m, 1H, CH), 5.53(s, 2H, NH₂), 6.62(s, 2H, CONH₂), 11.15(1H, イミダゾール, NH)

融点: 218-224°C

【0026】

実施例 2

n-ブチロニトリル 7.8 ml を 10°Cまで冷却し、塩酸を 7.15 g 吹き込んだ後 DAMN を 10.8 g 添加した。その溶液を 48 時間 20°C~25°C の範囲で反応させ、反応液を 5°Cまで冷却後、得られた結晶を濾別した。その結晶を n-ブチロニトリル 1.0 ml で 2 回洗浄後、乾燥し、N-(2-アミノ-1, 2-ジシアノビニル) ブチルアミジン塩酸塩を 26.7 g 得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃、TMS 基準) δ 0.95(t, 3H, CH₃), 1.70(m, 2H, CH₂), 2.50(m, 2H, CH₂), 8.33(s, 2H, NH₂), 9.19, 10.06, 11.01(3H, アミジン・H Cl)

分解点: 148-151°C

【0027】

ここで得られた N-(2-アミノ-1, 2-ジシアノビニル) ブチルアミジン塩酸塩 9.28 g に水 5.0 ml と 25% NaOH 水溶液 5.4 g を加え、14 時間還流下反応した。この水溶液を室温下まで冷却し pH を 1.1~1.2 の範囲に調製すると結晶が生成した。反応液を 5°C 以下まで冷却し、結晶を濾別し、乾燥し 4.1 g の 1H-5(4)-アミノ-4(5)-カルボキサミド-2-イソプロピルイミダゾールを得た。(收率 62.3%)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃、TMS 基準) δ 1.19(d, 6H, CH₃), 2.80(m, 1H, CH), 5.53(s, 2H, NH₂), 6.62(s, 2H, CONH₂), 11.15(1H, イミダゾール, NH)

融点: 199-201°C

【0028】

参考例 1

実施例 1 と同様にして得られた N-(2-アミノ-1, 2-ジシアノビニル)

イソブチルアミジン塩酸塩 2. 14 g に水 20 ml と 25% NaOH 水溶液 1. 1 g を加え、25°C で 4 時間反応させた。この水溶液の pH を 9~10 に調製した後、反応液から減圧下水を留去し、残差にアセトンを 30 ml 加え不溶の塩を濾別した。この溶液を再度減圧留去し、溶媒を除去した。その残差に酢酸エチルを 50 ml 加えて不溶物を濾過した濾液から溶媒を除去し、生成した結晶を乾燥し 1. 1 g の 1H-5(4)-アミノ-4(5)-シアノ-2-イソプロピルイミダゾールを得た。(収率 73%)

¹H NMR (CDCl₃、TMS 基準) δ 1.13(d, 6H, CH₃) , 2.75(m, 1H, CH), 5.70(s, 2H, NH₂), 11.53(1H, イミダゾール, NH)

融点: 138~142°C

【0029】

【発明の効果】

以上、述べたように本発明の方法を用いれば、短工程でしかも簡便な後処理操作で収率よく目的とする一般式 (III) で表わされるイミダゾール化合物を充分な純度をもって合成することができた。従って、本発明の方法は、工業的な生産方法として好適である。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 1 H - 2 - 置換 - 4 (5) - アミノ - 5 (4) - カルボキサミド - イミダゾールを効率よく製造する新規な製造方法を提供すること。

【解決手段】

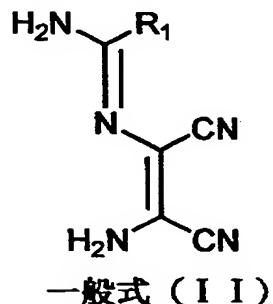
一般式

【化1】

$$R_1CN \quad \text{一般式 (I)}$$

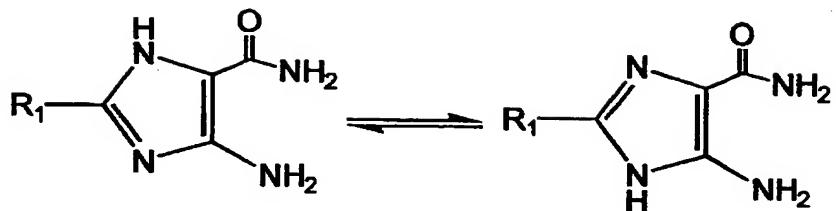
(式中 R_1 は、置換基を有していてもよい C 1 ~ C 10 のアルキル基、脂環式骨格を有する C 3 ~ C 14 の炭化水素基等を表す。) で表されるニトリル誘導体を、塩化水素等の酸存在下 1, 2-ジアミノマレノニトリルと反応させ、一般式 (I I)

【化2】



(ここに R_1 は、前記と同じ基を表わす。) で表されるアミジン誘導体及び／又はその塩を合成し、次いで水酸化ナトリウム水溶液等の塩基性水溶液中で環化、加水分解を行い、又は更に pH を調整して結晶化させて一般式 (III)

【化3】



一般式 (III)

(式中、R₁は前記と同じ基を表わす。)で表される1H-2-置換-4(5)-アミノ-5(4)-カルボキサミド-イミダゾールを製造する。

認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第264818号
受付番号	59900908875
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成11年 9月22日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成11年 9月20日

次頁無

出願人履歴情報

識別番号 [000004307]

1. 変更年月日 1990年 8月22日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区大手町2丁目2番1号

氏 名 日本曹達株式会社

